

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-10045

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月19日

C 07 C 69/94
C 09 K 19/32
19/46
G 02 F 1/13

7055-4H
6556-4H
6556-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 液晶化合物および液晶組成物

⑯ 特 願 昭60-145791

⑰ 出 願 昭60(1985)7月4日

⑱ 発 明 者 中 塚 正 勝 横浜市戸塚区飯島町2882 1-11

⑲ 発 明 者 西 沢 功 横浜市戸塚区上郷町460-23

⑳ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

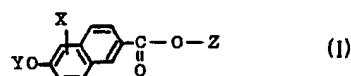
明 細 書

1 発明の名称

液晶化合物および液晶組成物

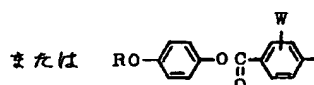
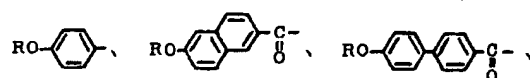
2 特許請求の範囲

1) 一般式(I)



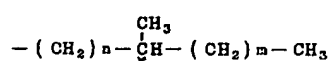
(式中、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、

YおよびZは、R-、RO-C₆H₄-C(=O)-、RO-C(=O)-C₆H₄-、



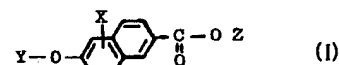
(ここで、Wは水素原子またはハロゲン原子、R

は炭素数6~18個のアルキル基を示し、少なくとも一方のアルキル基は不斉炭素原子を含む



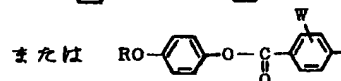
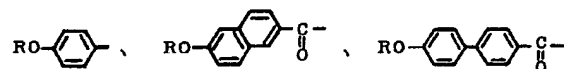
(nは0~5の整数、mは1または2の整数であり、*は不斉炭素原子を示す)で表わされる光学活性なアルキル基である。)で表わされる一価の基を示す)で表わされる液晶化合物。

2) 一般式(II)

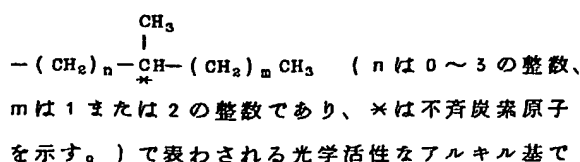


(式中、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、

YおよびZは、R-、RO-C₆H₄-C(=O)-、RO-C(=O)-C₆H₄-、



(ここで、Wは水素原子またはハロゲン原子、Rは炭素数6~18個のアルキル基を示し、少なくとも一方のアルキル基は不斉炭素原子を含む



ある)で表わされる一価の基を示す)で表わされる液晶化合物を少なくとも1種含有してなる液晶組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な光学活性液晶化合物および該液晶を含有してなる液晶組成物に関する。

(従来の技術)

現在、各種液晶表示素子が実用化されている。なかでも、ネマティック液晶を用いたTN(Twisted Nematic)型表示方式は消費電力が極めて少ないといった優れた性能を持ち、広く利用されている。しかし、この表示方式は応答速度が遅いといった欠点がある。

最近の産業技術の進展は、液晶表示素子にも高速応答性を強く要求し、この様な要求に対しては、液晶材料の改良による種々の試みがなされている。既に上記要望に応えるものとして、強誘電性液晶の光スイッチング現象を利用した表示デバイス(アブライド・フィジクス・レター (Appl Phys

Letl), 36, 899 (1980))が提案されている。

この強誘電性液晶は液晶構造上からはカイラルスメクチックC相(以下、SC*と略記する)あるいはカイラルスメクチックH相(以下、SH*と略記する)に属するものと言われている。

(発明が解決しようとする問題点)

公知の強誘電性液晶の代表的なものとして表1に示すものがある。

表 1

化学構造	相転移
1 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	結晶 $\xrightarrow{76^\circ\text{C}}$ SC* $\xrightarrow{95^\circ\text{C}}$ SA $\xrightarrow{117^\circ\text{C}}$ 等方性液体 SH* $\xrightarrow{63^\circ\text{C}}$ SC*
2 $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	結晶 $\xrightarrow{60^\circ\text{C}}$ SH* $\xrightarrow{64^\circ\text{C}}$ SC* $\xrightarrow{78^\circ\text{C}}$ SA 等方性液体 $\xrightarrow{135^\circ\text{C}}$ SC*
3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_{17}$	結晶 $\xrightarrow{12^\circ\text{C}}$ SC* $\xrightarrow{97^\circ\text{C}}$ 等方性液体

注) 1および2: ジャーナル・オブ・フィジックス (J. Physique) 37, C3-129 (1976)

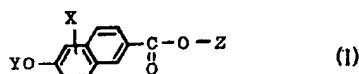
3: モレキュラー・クリスタル・アンド・リキッド・クリスタル (Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters), 82, 61 (1982)

しかし、これらの化合物は光により短時間の内に異性化を起こしたり、また水分に不安定で、加水分解を起こし液晶相を示さなくなるという不安定要素を持ち表示素子としては好ましくない。本発明の課題はこの様な不安定要素をなくした光化学的および化学的安定性を有する強誘電性液晶および該結晶を含有する組成物を提供することである。

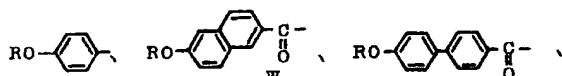
(問題点を解決するための手段)

上述の課題を達成するために本発明者らは多くの光学活性基を含む液晶物質を合成、検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は一般式(I)



(式中、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、
YおよびZはR-、 $\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $\text{RO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、



主成分 $\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-$

酸またはそのハロゲン置換体(II)をアルキル化またはエステル化し化合物(III)または(IV)とした後、適当なアルコール類、フェノール類またはカルボン酸類と反応させ合成される。

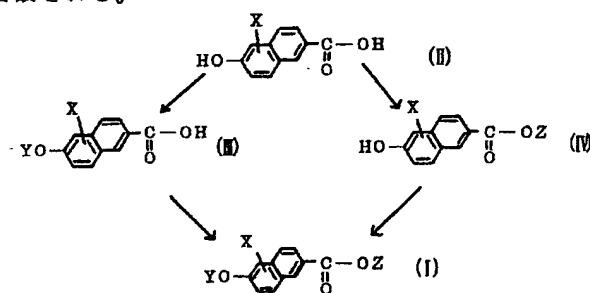
更に、詳しくは、上記(II)の化合物から(III)または(IV)の化合物を製造して、これらを原料として(I)の液晶化合物を得ることができる。

本発明の液晶化合物の製造に用いられる(Ⅲ)または(Ⅳ)の化合物を製造するのに、例えば6-アルキルオキシナフタレン-2-カルボン酸類、4-アルキルオキシフェノール類、4-アルキルオキシ安息香酸類、4-ヒドロキシ安息香酸-4'-アルキルオキシフェニルエステル類や4-アルキルオキシビフェニル-4'-カルボン酸類を用いるが、これらの化合物は公知の方法により製造できる。

例えば、① 6-アルキルオキシナフタレン-2-カルボン酸類は、6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸類をエタノール中、水酸化カリウム存在下アルキルブロマイドを反応させる方法（ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティ（J.

(ここで、Wは水素原子またはハロゲン原子を示す。Rは炭素原子数6～18個のアルキル基を示し、少なくとも一方のアルキル基は不斉炭素原子を含む $-(CH_2)_n \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{*}{|}}{CH}}-(CH_2)_m-CH_3$ (nは0～3の整数、但しmは1または2の整数であり*は不斉炭素原子を示す) で表わされる光学活性なアルキル基である) で表わされる一価の基を示す) で表わされる液晶化合物および該液晶を含有してなる組成物である。

本発明の化合物は代表的には下記合成経路により合成される。



(X、Y、Zは前記に同じ)

すなわち、2,6-ヒドロキシナフタレンカルボン

Chem. Soc.), 1954 678)、② 4-アルキルオキシフェノール類は、ハイドロキノンをエタノール中、水酸化カリウム の存在下アルキルブロマイドと反応させる方法 (ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.), 54, 298 (1932))、③ 4-アルキルオキシ安息香酸類は、4-ヒドロキシ安息香酸をアルキル化する方法 (ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティ (J. Chem. Soc.), 1935 1874)、④ 4-アルキルオキシビフェニル-4'-カルボン酸類は 4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸をアルキル化する方法 (ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティ (J. Chem. Soc.), 1955, 1412)、また⑤ 4-ヒドロキシ安息香酸-4'-アルキルオキシフェニルエステル類は 4-アルキルオキシフェノールとヒドロキシ安息香酸類をトルエン中、濃硫酸とホウ酸の存在下、反応させる方法等によりいずれも製造することができる。

本発明の化合物の多くは SC* 相を示し、ある物はその温度範囲がおよそ 45 ~ 70 °C と比較的低温

にあるという特徴を有している。

したがってこれらの化合物は、混合することにより、室温付近でSC*相を呈する液晶組成物を得るのに好適である。

またある化合物は、80～170℃と比較的高温でSC*相を示すことから、液晶組成物のSC*相の温度範囲の上限を拡張するのに好適である。

本発明の液晶組成物は一般式(I)の化合物の1種以上で構成することも、また、一般式(I)の化合物と他のスメクチック液晶と混合し室温でSC*相を呈する液晶組成物を構成することもでき、いずれも強誘電性を示す。

また、一般式(I)でSC*相を呈さない化合物も、いわゆる液晶化合物としてSC*相を呈する化合物と組み合わせて使用すれば液晶組成物として同様の効果が期待できる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

尚、実施例により製造した液晶化合物および液晶組成物の性質を表に示した。

造例

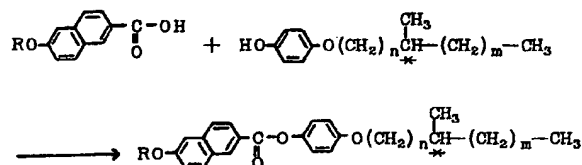
6-n-オクチルオキシナフタレン-2-カルボン酸1.8g、(+)-4-(2'-メチルブチルオキシ)フェニル-6-オクチルオキシナフタレン-2-カルボン酸エステル1.1g、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(以下、DCCと略記)1.2gおよび4-ピロリジノピリジン(以下、PRLPYと略記)50mgを50mlの塩化メチレンに入れ、室温で15時間放置した。副生したN,N'-ジシクロヘキシルウレアを分別した後、有機層を5%塩酸、5%水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し無水硫酸マグネシウムを用い乾燥させた。塩化メチレンを留去した後残渣をベンゼンを溶出液とし、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い精製した。さらに得られた結晶をエタノールより2回再結晶を行ない1.5gの無色針状晶の結晶として目的とする(+)-4-(2'-メチルブチルオキシ)フェニル-6-オクチルオキシナフタレン-2-カルボン酸エステルを得た。収率59%

相転移温度は表2に示した。同様の反応操作により種々の4'-光学活性アルキルオキシフェニル

これらの表中、Cは結晶相、SAはスメクチックA相、S*はカイラルスメクチックC相、Chはコレステリック(カイラルネマチック)相、Iは等方性液体をまたSXは素性不明のスメクチック相を表わし、各相の・印とその右側の数字がその相から右側の相への転移温度を示し、-印はその相を示さないことを意味する。なお、()内の値はモノトロピック相転移温度である。

実施例1

4'-光学活性アルキルオキシフェニル-6-アルコキシナフタレン-2-カルボン酸エステルの製造



(+)-4-(2'-メチルブチルオキシ)フェニル-6-オクチルオキシナフタレン-2-カルボン酸エステル(表2中の化合物番号2の化合物)の製

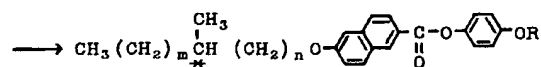
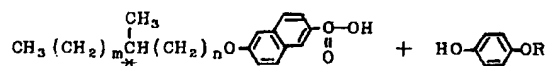
6-アルコキシナフタレン-2-カルボン酸エステルを得た。これら化合物の相転移温度を表2に示す。

表2

化合物番号	R	n	m	相転移温度℃			
				C	SC*	SA	Ch I
1	C ₆ H ₁₃	1	1	• 101.6	—	(• 98.6)	• 108.9 •
2	C ₈ H ₁₇	1	1	• 100.6	—	• 108.3	• 108.7 •
3	C ₁₀ H ₂₁	1	1	• 103.0	—	• 109.5	— •
4	C ₆ H ₁₃	3	1	• 74.5	• 80.4	• 99.5	• 117.8 •
5	C ₈ H ₁₇	3	1	• 73.6	• 84.0	• 111.1	• 116.8 •
6	C ₁₀ H ₂₁	3	1	• 60.6	• 93.6	• 114.9	— •
7	C ₁₂ H ₂₅	3	1	• 55.5	• 96.1	• 114.1	— •
8	C ₁₄ H ₂₉	3	1	• 62.0	• 94.8	• 110.8	— •

実施例2

4'-アルコキシフェニル-6-光学活性アルキルオキシナフタレン-2-カルボン酸エステル類の製造



4'-デシルオキシフェニル-6-(+)-2'-メチルブチルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸エステル(表3中の化合物番号11の化合物)の製造例

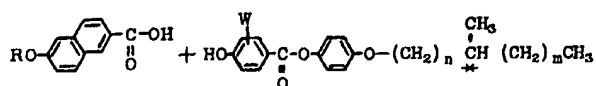
6-(+)-2'-メチルブチルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸1.0g 4'-デシルオキシフェノール1.0g、DCC 800mgとPRLPY 20mgの混合物を30mlの塩化メチレンに入れ室温で4時間放置した。副生したN,N'-ジシクロヘキシルウレアを濾別した後、有機層を5%塩酸、5%水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し無水硫酸マグネシウムを用い乾燥させた。塩化メチレンを留去した後残渣をベンゼンを溶出液としシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い精製した。さ

表 3

化合物 番号	R	n	m	相転移温度 °C			
				C	SA	Ch	I
9	C ₆ H ₁₃	1	1	• 84.6	—	• 96.9	•
10	C ₈ H ₁₇	1	1	• 81.5	—	• 96.0	•
11	C ₁₀ H ₂₁	1	1	• 79.9	—	• 94.2	•
12	C ₁₂ H ₂₅	1	1	• 79.6	—	• 91.0	•
13	C ₆ H ₁₃	3	1	• 87.6	• 98.1	• 113.0	•
14	C ₈ H ₁₇	3	1	• 71.8	• 84.5	• 110.7	•
15	C ₁₀ H ₂₁	3	1	• 73.7	• 87.9	• 108.8	•
16	C ₁₂ H ₂₅	3	1	• 71.4	• 78.4	• 104.7	•

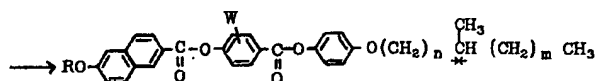
実施例 3

4-(6'-アルキルオキシ-2'-ナフトイルオキシ)安息香酸4'-光学活性アルキルオキシフェニルエステル及びその置換基誘導体の製造



らに得られた結晶をエタノールより2回再結晶し1.1gの無色針状晶の結晶として目的である4'-デシルオキシフェニル-6-(+)-2'-メチルブチルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸エステルを得た。収率58%

相転移温度は表3に示した。同様の反応操作により種々の4'-アルコキシフェニル-6-光学活性アルキルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸エステル類を得た。これらの化合物の相転移温度を表3に示す。



3-クロル-4-(6'-テトラデシルオキシ-2'-ナフトイルオキシ)安息香酸4'-(+)-2'-メチルブチルオキシ)フェニルエステル(表4中の化合物番号20の化合物)の製造法

6-テトラデシルオキシナフタレン-2-カルボン酸550mg、3-クロル-4-ヒドロキシ安息香酸4'-(+)-2'-メチルブチルオキシ)フェニルエステル500mg、DCC 300mg、PRLPY 20mgを30mlの塩化メチレン中室温で20時間反応させた。

副生したN,N'-ジシクロヘキシルウレアを濾別後、有機層を5%塩酸、5%水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し無水硫酸マグネシウムを用い乾燥させた。

塩化メチレンを留去した後、残渣をベンゼンを溶出液としシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い精製した。さらに得られた結晶をエタノール

酢酸エチルより再結晶し600mgの無色針状晶結晶として目的とする3-クロル-4-(6'-テトラデシルオキシ-2-ナフトイルオキシ)安息香酸4'-((+)-2'-メチルブチルオキシ)フェニルエステルを得た。 収率60%

相転移温度は表4に示した。同様の反応操作により種々の4-(6'-アルキルオキシ-2-ナフトイルオキシ)安息香酸4'-光学活性アルキルオキシフェニルエステル及びそのハロゲン置換基誘導体を製造した。これらの化合物の相転移温度を表4に示す。

表 4

化合物 番号	R	n	m	相転移温度 °C			
				SC*	SA	Ch	I
17	C ₈ H ₁₇	1	1	• 100.5	—	(• 74.3)	• 186.4
18	C ₁₀ H ₂₁	1	1	• 94.6	• 109.8	• 121.0	• 176.3
19	C ₁₂ H ₂₅	1	1	• 88.5	• 110.3	• 136.3	• 169.6
20	C ₁₄ H ₂₉	1	1	• 85.2	• 112.9	• 141.5	• 164.0
21	C ₁₆ H ₃₃	1	1	• 92.3	• 113.4	• 140.5	• 153.8

トルエンを留去した後、残渣のオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い精製した。

分離したオイルをn-ヘキサン5mlに溶かし-20℃に冷却し、1.2gの無色板状晶の結晶として目的とする(+)-2'-メチルブチル-6-オクチルオキシナフタレン-2-カルボン酸エステルを得ることができた。 収率49%

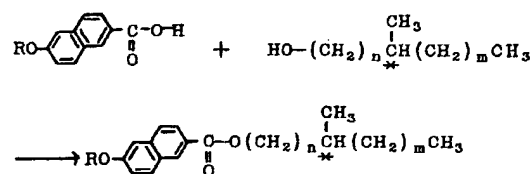
このものの相転移温度は表5に示した通りである。

上記の操作を行なう際に、(-)-2-メチルブタノールの代わりに種々の光学活性を使用することにより種々の光学活性アルキル-6-アルキルオキシナフタレン-2-カルボン酸エステルを得ることができた。

そのいくつかの化合物の相転移温度を表5に示している。

実施例 4

光学活性アルキル-6-アルキルオキシナフタレン-2-カルボン酸エステルの製造



(+)-2'-メチルブチル-6-オクチルオキシナフタレン-2-カルボン酸エステル(表5中の化合物番号23の化合物)の製造例

6-オクチルオキシナフタレン-2-カルボン酸2g、5mlの塩化チオニルを50mlのトルエン中5時間加熱還流した。トルエンおよび過剰の塩化チオニルを減圧下留去した。残渣を20mlのトルエンに溶解し、1gの(-)-2-メチルブタノールと10mlのピリジン溶液に加え、10時間室温で撹拌した。反応混合物を20%塩酸および10%水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

表 5

化合物 番号	R	n	m	相転移温度 °C	
				C	I
22	C ₈ H ₁₃	1	1	• 21	•
23	C ₈ H ₁₇	1	1	• 15	•
24	C ₉ H ₁₉	1	1	• 17	•
25	C ₁₀ H ₂₁	1	1	• 13	•
26	C ₁₁ H ₂₃	1	1	• 10	•
27	C ₁₂ H ₂₅	1	1	• 8	•
28	C ₁₄ H ₂₉	1	1	• 12	•
29	C ₁₆ H ₃₃	1	1	• 17	•
30	C ₁₈ H ₃₇	1	1	• 16	•
31	C ₈ H ₁₃	0	1	• 21	•
32	C ₈ H ₁₇	0	1	• 17	•
33	C ₁₀ H ₂₁	0	1	• 14	•
34	C ₁₁ H ₂₃	0	1	• 10	•
35	C ₁₂ H ₂₅	0	1	• 14	•
36	C ₁₄ H ₂₉	0	1	• 12	•
37	C ₁₆ H ₃₃	0	1	• 15	•
38	C ₁₈ H ₃₇	0	1	• 18	•

表 5 (つづき)

化合物 番 号	R	n	m	相転移温度 °C	I
39	C ₆ H ₁₃	0	2	• 19	•
40	C ₈ H ₁₇	0	2	• 13	•
41	C ₁₀ H ₂₁	0	2	• 12	•
42	C ₁₄ H ₂₉	0	2	• 12	•
43	C ₁₆ H ₃₃	0	2	• 14	•
44	C ₁₈ H ₃₇	0	2	• 13	•
45	C ₆ H ₁₃	0	3	• 20	•
46	C ₈ H ₁₇	0	3	• 17	•
47	C ₁₀ H ₂₁	0	3	• 14	•
48	C ₁₂ H ₂₅	0	3	• 15	•
49	C ₁₈ H ₃₇	0	3	• 18	•

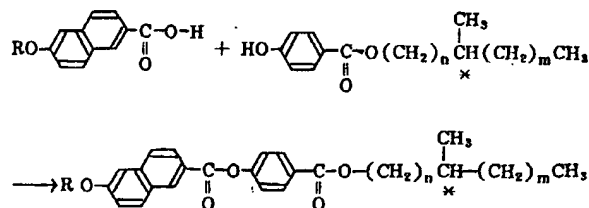
実施例 5

4-(6'-アルキルオキシ-2'-ナフトイルオキシ)安息香酸 光学活性アルキル エステルの製造

1-メチルブチルエステル 700 mg、6-オクチルオキシナフタレン-2-カルボン酸 1.0 g、DCC 700 mg、PRLPY 20 mg を 30 ml の塩化メチレンに溶かし室温で 10 時間放置した。

副生した N,N'-ジシクロヘキシルウレアを濾別後、有機層を 5% 塩酸、5% 水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し無水硫酸マグネシウムを用い乾燥させた。塩化メチレンを留去した後、残渣をベンゼンを溶出液としシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い精製した。さらに得られた結晶をエタノールより再結晶し 1.1 g の無色針状晶の結晶として目的とする 4-(6'-オクチルオキシ-2'-ナフトイルオキシ)安息香酸-(+)-2'-メチルブチルエステルを得た。収率 67%、相転移温度は表 6 に示した。

エステル化に種々の 4-ヒドロキシ安息香酸-光学活性アルキルエステルを使用して種々の 4-(6'-アルキルオキシ-2'-ナフトイルオキシ)安息香酸(光学活性アルキル)エステルを得た。これらの化合物の相転移温度を表 6 に示す。



4-(6'-オクチルオキシ-2'-ナフトイルオキシ)安息香酸-(+)-2'-メチルブチル エステル (表 6 中化合物番号 50 の化合物) の製造例

4-ヒドロキシ安息香酸 20 g と (-)-2-メチルブタノール 20 g、トルエン 300 ml を攪拌したところへ濃硫酸 2 ml を注意深く加え次いで、副生する水を留去しながら 15 時間加熱、還流を行なった。冷却後、反応混合物を水、5% 炭酸ナトリウム水溶液、水の順で洗浄した。無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、トルエン及び過剰の (-)-2-メチルブタノールを留去し目的とする 4-ヒドロキシ安息香酸-(+)-2'-メチルブチルエステル 31 g を得た。

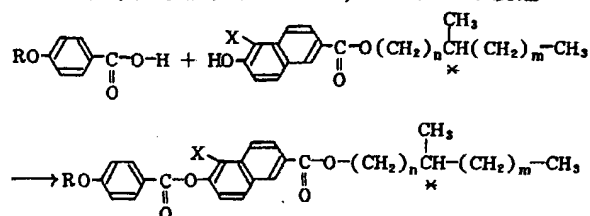
ついで、この 4-ヒドロキシ安息香酸-(+)-2'

表 6

化合物 番 号	R	n	m	C	相 転 移 温 度 °C	I
50	C ₈ H ₁₇	1	1	• 69.4	• 103.9	•
51	C ₁₀ H ₂₁	1	1	• 85.2	• 103.6	•
52	C ₁₂ H ₂₅	1	1	• 63.4	• 101.4	•
53	C ₁₄ H ₂₉	1	1	• 62.3	• 99.4	•
54	C ₁₀ H ₂₁	0	2	• 52.0	• 73.2	•
55	C ₁₂ H ₂₅	0	2	• 57.3	• 71.0	•
56	C ₆ H ₁₃	3	1	• 79.5	• 101.4	•
57	C ₈ H ₁₇	3	1	• 82.8	• 100.9	•
58	C ₁₀ H ₂₁	3	1	• 74.7	• 100.2	•
59	C ₁₂ H ₂₅	3	1	• 59.5	• 68.0	•
60	C ₁₄ H ₂₉	3	1	• 68.5	(• 64.9)	•
61	C ₁₆ H ₃₃	3	1	• 55.8	• 60.3	•

実施例 6

6-(4'-アルキルオキシベンゾイルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸(光学活性アルキル)エステルおよび5-ハロゲノ-6-(4'-アルキルオキシベンゾイルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸(光学活性アルキル)エステルの製造



6-(4'-テトラデシルオキシベンゾイルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸-(+)-2'-メチルブチル)エステル(表7中化合物番号70の化合物)の製造例

6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸 5.0 g、(+)-2-メチルブタノール 10 g と濃硫酸 1 ml の混合物を 200 ml のトルエン中で副生する水を留去しながら 15 時間加熱、還流を行なった。冷却後、反応混合物を水、5%炭酸ナトリウム水

溶液、水の順で洗浄し無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。トルエン及び過剰の(+)-2-メチルブタノールを留去した後、残渣をベンゼン-酢酸エチル(15:1 v/v)を溶出液としシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない精製し、目的とする6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸-(+)-2-メチルブチルエステルを 4.5 g 得た。収率 66%、融点 84~85℃

ついでこの6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸-(+)-2-メチルブチルエステル 400 mg、テトラデシルオキシ安息香酸 500 mg、DCC 320 mg と PRLPY 10 mg を 30 ml の塩化メチル中室温で 10 時間反応させた。

副生した N,N'-ジシクロヘキシルウレアを濾別後、有機層を 5%塩酸、5%水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し無水硫酸マグネシウムを用い乾燥させた。塩化メチレンを留去した後、残渣をベンゼンを溶出液としシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い精製した。さらに得られた結晶をエタノールより再結晶し 450 mg の無色針状晶の結晶

として目的とする6-(テトラデシルオキシベンゾイルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸-(+)-2'-メチルブチル)エステルを得た。収率 51% 相転移温度は表7に示した。

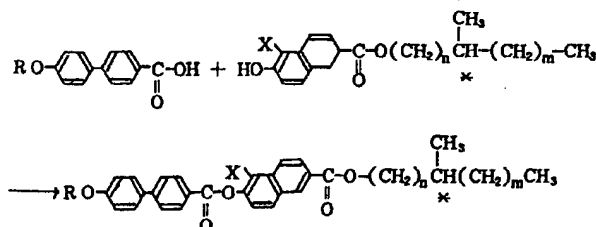
上記と同様の反応操作により種々の6-(4'-アルキルオキシベンゾイルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸(光学活性アルキル)エステルを得た。これらの化合物の相転移温度を表7に示す。またエステル化において6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸光学活性アルキルエステルの代わりに、5-ハロゲノ-6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸光学活性アルキルエステルを使用した5-ハロゲノ-6-(4'-アルキルオキシベンゾイルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸(光学活性アルキル)エステルを製造し、それら化合物(化合物番号74および75)の相転移温度を表7に示す。

7
表

化合物番号	R	X	n	m	C	SC*	SA	Ch	I
62	C ₆ H ₁₃	H	1	1	81.7	-	98.7	105.7	•
63	C ₇ H ₁₅	H	1	1	70.8	(•54.6)	100.7	101.9	•
64	C ₈ H ₁₇	H	1	1	62.0	(•59.0)	102.8	•	•
65	C ₉ H ₁₉	H	1	1	60.1	66.9	102.9	•	•
66	C ₁₀ H ₂₁	H	1	1	58.4	66.0	104.0	•	•
67	C ₁₁ H ₂₃	H	1	1	70.2	73.7	103.8	•	•
68	C ₁₂ H ₂₅	H	1	1	77.2	(•71.3)	104.0	•	•
69	C ₁₃ H ₂₇	H	1	1	67.6	73.5	103.4	•	•
70	C ₁₄ H ₂₉	H	1	1	59.8	63.6	102.1	•	•
71	C ₁₅ H ₃₁	H	1	1	58.6	66.4	102.1	•	•
72	C ₁₆ H ₃₃	H	1	1	65.6	(•58.1)	100.1	•	•
73	C ₁₈ H ₃₇	H	1	1	59.5	64.0	99.7	•	•
74	C ₁₀ H ₂₁	Cl	1	1	47.5	-	59.5	68.9	•
75	C ₁₄ H ₂₉	Cl	1	1	48.2	-	72.1	•	•

実施例 7

6-(4'-アルキルオキシビフェニル-4'-カルボニルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸(光学活性アルキル)エステルおよび5-ハロゲン-6-(4'-アルキルオキシビフェニル-4'-カルボニルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸(光学活性アルキル)エステルの製造



5-クロロ-6-(4'-オクチルオキシビフェニル-4'-カルボニルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸-(+)-2'-メチルブチル)エステル(表8中、化合物番号77の化合物)の製造法を示す。

5-クロロ-6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸 6.5 g、(-)-2-メチルブタノール 15 gと濃硫酸 1 mlをトルエン 200 ml中、副生す

ゲルカラムクロマトグラフィーを用い精製した。さらに結晶をエタノール-酢酸エチルより再結晶し無色プリズム晶の結晶として 600 mgの 5-クロロ-6-(4'-オクチルオキシビフェニル-4'-カルボニルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸-(+)-2'-メチルブチル)エステルを得た。

収率 5.9% 相転移温度は表8に示した。

同様の反応操作により 6-(4'-アルキルオキシビフェニル-4'-カルボニルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸(光学活性アルキル)エステルを製造した。相転移温度を表8に示す。

表 8

化合物 番号	R	X	n	m	相転移温度 °C			
					C	SC*	SA	Ch I
76	C ₈ H ₁₇	H	1	1	• 93.7	• 168.2	• 247.1	-
77	C ₈ H ₁₇	Cl	1	1	• 118.7 (• 97.5)	• 198.4	• 215.4	•

実施例 8

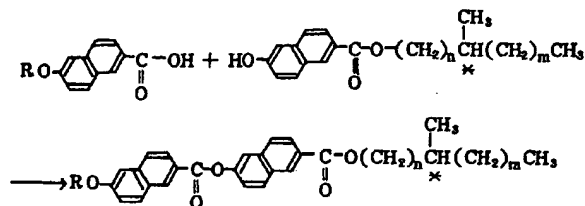
6-(6'-アルキルオキシナフタレン-2'-カルボニルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸(

る水を留去しながら 10 時間加熱還流した。

冷却後、反応混合物を水、5%炭酸ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。トルエンおよび過剰の(-)-2-メチルブタノールを留去後残渣をベンゼン-酢酸エチル(15:1 v/v)を溶出液としシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない精製し、目的とする 5-クロロ-6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸-(+)-2-メチルブチル)エステルを 6.8 g 得た。収率 80% 融点 108 °C

ついでこの 5-クロロ-6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸-(+)-2-メチルブチル)エステル 500 mg、4'-オクチルオキシビフェニル-4-カルボン酸 550 mg、DCC 350 mgおよび PRLPY 20 mgを 40 mlの塩化メチレン中室温で 3 時間反応させた。副生した N,N'-ジシクロヘキシルウレアを濾別後、有機層を 5%塩酸、5%水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し無水硫酸マグネシウムを用い乾燥させた。塩化メチレンを留去した後、残渣をベンゼンを溶出液としてシリカ

光学活性アルキル)エステルの製造



6-(6'-ヘキシルオキシナフタレン-2'-カルボニルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸-(+)-2'-メチルブチル)エステル(表9中化合物番号78の化合物)の製造例

6-ヘキシルオキシナフタレン-2-カルボン酸 530 mg、6-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸-(+)-2'-メチルブチル)エステル 500 mg、DCC 400 mgと PRLPY 20 mgを 40 mlの塩化メチレンに溶かし室温で 5 時間反応させた。副生した N,N'-ジシクロヘキシルウレアを濾別後、有機層を 5%塩酸、5%水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを用い乾燥させた。塩化メチレンを留去した後、残渣をベンゼンを溶出液としてシリカゲルカラムクロマトグラ

フィーを用い精製した。得られた結晶をさらにエタノール-酢酸エチルより再結晶し無色板状品の結晶として580mgの6-(6'-ヘキシロキシナフタレン-2'-カルボニルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸-(+)-2"-メチルブチル)エステルを得た。相転移温度は表9に示した。

同様に種々の6-(6'-アルキルオキシナフタレン-2'-カルボニルオキシ)ナフタレン-2-カルボン酸(光学活性アルキル)エステルを得た。これらの化合物について表9に相転移温度を示す。

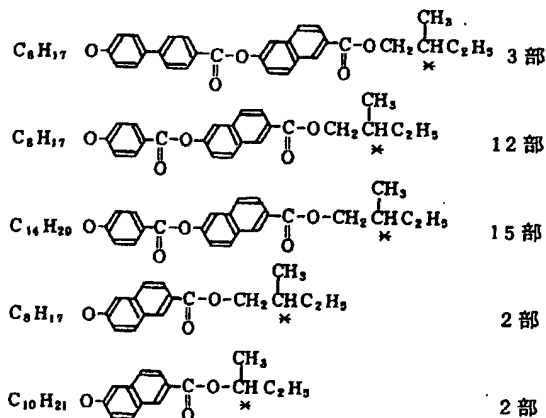
表 9

化合物 番号	R	n	m	相転移温度 °C			
				C	SX	SA	Ch I
78	C ₆ H ₁₃	1	1	• 133.3	—	• 152.7	• 157.4
79	C ₈ H ₁₇	1	1	• 82.5	•	• 152.5	—
80	C ₁₀ H ₂₁	1	1	• 76.9 (• 63.1)	•	• 150.0	—
81	C ₁₂ H ₂₅	1	1	• 91.1 (• 76.5)	•	• 147.8	—
82	C ₁₄ H ₂₉	1	1	• 71.8 (• 66.4)	•	• 144.4	—
83	C ₁₆ H ₃₃	1	1	• 71.1 (• 76.5)	•	• 141.5	—

そしてこの液晶セルを直交ニコル状態に配置した2枚の偏光子の間にはさみ5Vの低周波(1Hz)の交流を印加したところ明瞭なスイッチング現象が観察されコントラストも非常に良くさらには応答速度も非常に速い(1msec以下)液晶表示素子が得られた。尚、自発分極の値P_sは9nC/cmであった。

実施例 11

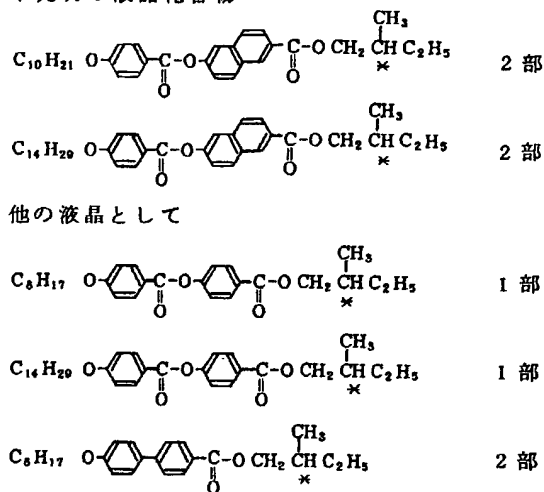
本発明の液晶化合物



と他の液晶化合物として

実施例 9

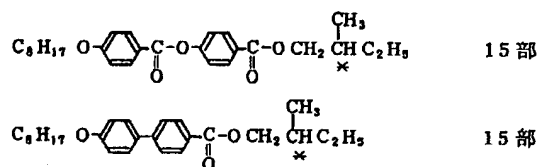
本発明の液晶化合物



から構成される液晶組成物は57℃までSC*相を示し57~72℃まではSA相、それ以上の温度では等方性液体となり、室温付近での表示素子として適している。

実施例 10

実施例9の液晶混合物を電極面にシリカの斜方蒸着を施した電極間隔が5μmのセルに注入した。



から構成される液晶化合物は62℃までSC*相を示し62~83℃まではSA相、それ以上の温度では等方性液晶となり室温付近での表示素子として適している。

実施例 12

実施例11の液晶混合物を電極面にシリカの斜方蒸着を施した電極間隔が5μmのセルに注入した。そしてこの液晶セルを直交ニコル状態に配置した2枚の偏光子の間にはさみ5Vの低周波(1Hz)の交流を印加したところ明瞭なスイッチング現象が観察されコントラストも非常に良くさらには応答速度も非常に速い(1msec以下)液晶表示素子が得られた。

尚、自発分極の値P_sは8nC/cmであった。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

SWU

Printed by HPS Server
for

WEST

Printer: cp3_9c05_gbguptr

Date: 11/08/01

Time: 18:49:36

Document Listing

Document	Selected Pages	Page Range
JP362010045A	10	1 - 10
Total (1)	10	-

HPS Trailer Page
for
WEST

UserID: swu

Printer: cp3_9c05_gbguptr

Summary

Document	Pages	Printed	Missed
JP362010045A	10	10	0
Total (1)	10	10	0